

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100516

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 101/00
B 29 C 45/00
C 08 K 3/00
5/15
7/14

識別記号

F I
C 08 L 101/00
B 29 C 45/00
C 08 K 3/00
5/15
7/14

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-212174
(22)出願日 平成10年(1998)7月28日
(31)優先権主張番号 特願平9-206597
(32)優先日 平9(1997)7月31日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 山内 幸二
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者 鹿又 昭紀
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者 松本 英樹
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびコネクター

(57)【要約】

【課題】耐熱性、耐衝撃性、耐加水分解性に優れる熱可塑性樹脂組成物を得る。

【解決手段】(A)熱可塑性樹脂100重量部に対し
て、(B)ポリプロピレンテレフタレート0.1~10
0重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 热可塑性樹脂100重量部に対して、(B) ポリプロピレンテレフタレート0.1~100重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】熱可塑性樹脂がポリプロピレンテレフタレート以外の熱可塑性ポリエステルである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】熱可塑性ポリエステルがポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートである請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリスチレン樹脂およびポリスチレン系樹脂からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】ポリスチレン系樹脂がスチレン/アクリロニトリル共重合体またはアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体である請求項4記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】熱可塑性樹脂100重量部に対して、ガラス転移温度が20°C以下のエラストマーをさらに配合してなる請求項1~5いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】ガラス転移温度が20°C以下のエラストマーがオレフィン系エラストマーである請求項6記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】熱可塑性樹脂マトリックス相中に、ガラス転移温度20°C以下のエラストマーからなる分散相が存在し、かかる分散相の平均粒径が20ミクロン以下である請求項6または7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】熱可塑性樹脂100重量部に対し、エポキシ化合物0.01~30重量部をさらに含有せしめてなる請求項1~5いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】熱可塑性樹脂100重量部に対し、充填材5~140重量部をさらに配合してなる請求項1~9いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】充填材がガラス纖維である請求項10記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】請求項1~11いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られるコネクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機械的物性、耐熱性、成形性に優れ、とりわけ衝撃特性および耐加水分解性に優れ、特にコネクター用材料として好適な樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートあるいはナイロン6、ナイロン66

に代表される熱可塑性樹脂は衝撃特性、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気的特性に優れることから自動車、電気、電子部品などのコネクター部品として使用されている。

【0003】近年、マイクロエレクトロニクス分野における小型化・高集積化の進展に伴い、従来より過酷な条件下での使用に耐えうる成形品材料が要求されてきた。

【0004】しかしながらこれらの熱可塑性樹脂は高温・高湿下に長時間さらされると、結晶化と熱劣化あるいは加水分解が次第に進行して韌性が低下し、成形品が容易に破壊するという欠点があった。このため、高温・高湿下での耐久性が必要とされる用途においては使用が制限されているのが現状である。

【0005】このような問題点を解決する手段として、特開昭60-231757号公報などに示される芳香族ポリカーボネートやグリシジル基含有共重合体をポリエステル樹脂に配合する方法、特開昭57-100154号公報などに示されるビニル系重合体やグリシジル基含有ビニル系共重合体を配合する方法が開示されている。また特開昭61-283653号公報には変性ポリオレフィンを配合する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭60-231757号公報、特開昭57-100154号公報に開示された方法では、衝撃強度、耐加水分解性の改良効果は十分でなかった。また特開昭61-283653号公報に開示されている方法により、確かに耐衝撃性がある程度改良されるものの、初期剛性が低いといった問題点を有していた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂にポリプロピレンテレフタレートを配合することにより、耐熱性、耐衝撃性、耐加水分解性に優れることを見出し、さらにポリプロピレンテレフタレートを配合してなる樹脂組成物を成形して得られるコネクターは高温・高湿下に放置しても成形品の破壊が起こりにくいことを見出し本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、(1) (A) 热可塑性樹脂100重量部に対して、(B) ポリプロピレンテレフタレート0.1~100重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物、(2) 热可塑性樹脂がポリプロピレンテレフタレート以外の熱可塑性ポリエステルである上記熱可塑性樹脂組成物、(3) 热可塑性ポリエステルがポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートである上記熱可塑性樹脂組成物、(4) 热可塑性樹脂がポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリスチレン樹脂およびポリスチレン系樹脂からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物である上記熱可塑性樹脂組成物、

(5) ポリスチレン系樹脂がスチレン/アクリロニトリル共重合体またはアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体である上記熱可塑性樹脂組成物、(6) 熱可塑性樹脂100重量部に対して、ガラス転移温度が20°C以下のエラストマーをさらに配合してなる上記熱可塑性樹脂組成物、(7) ガラス転移温度が20°C以下のエラストマーがオレフィン系エラストマーである上記熱可塑性樹脂組成物、(8) 熱可塑性樹脂マトリックス相中に、ガラス転移温度20°C以下のエラストマーからなる分散相が存在し、かかる分散相の平均粒径が20ミクロン以下である上記熱可塑性樹脂組成物、(9) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、エポキシ化合物0.01~30重量部をさらに含有せしめてなる上記熱可塑性樹脂組成物、(10) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、充填材5~140重量部をさらに配合してなる上記熱可塑性樹脂組成物、(11) 充填材がガラス纖維である上記熱可塑性樹脂組成物、(12) 上記熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られるコネクターである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

【0010】本発明の熱可塑性樹脂(A)とは加熱すると流動性を示し、これをを利用して成形加工できる合成樹脂のことである。この具体例としては、例えば、ポリプロピレンテレフタレート以外のポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン/プロピレン樹脂、エチレン/1-ブテン樹脂、エチレン/プロピレン/非共役ジエン樹脂、エチレン/アクリル酸エチル樹脂、エチレン/メタクリル酸グリシジル樹脂体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら熱可塑性樹脂の2種以上の混合物が挙げられるが、ポリプロピレンテレフタレート以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フェノール樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく、さらに好ましくは、ポリプロピレンテレフタレート以外のポリエステル樹

脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのポリスチレン系樹脂から選ばれる1種または2種以上の混合物であり、特に好ましくは、ポリプロピレンテレフタレート以外のポリエステル樹脂である。

【0011】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリエステル樹脂としては、ポリプロピレンテレフタレート以外のポリエステル樹脂であって、実質的に、ジカルボン酸とグリコールの重総合物、環状ラクトンの開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の重総合物、二塩基酸とグリコールの重総合物などが挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/デカジカルボキシレート樹脂およびポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂である。

【0012】このようなポリエステル樹脂の分子量に特に制限はない。通常フェノール/テトラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25°Cで測定した固有粘度が0.10~3.00のものを使用することができるが、好ましくは、0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25である。

【0013】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリアミド樹脂としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重総合物、二塩基酸とジアミンとの重総合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)(以下MXD-6と略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(以下4Iと略す)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(以下9Tと略す)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリアミドとしてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン66/6T、ナイロン6T/12、ナイロ

ン6T/6I、ナイロン6T/6I/12、ナイロン6T/610、ナイロン6T/6I/6を挙げることができる。

【0014】このようなポリアミド樹脂の分子量に特に制限はない。98%硫酸中、濃度1%、25°Cで測定する相対粘度が1.70~4.50のものを使用することができるが、好ましくは、2.00~4.00、特に好ましくは2.00~3.50である。

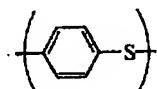
【0015】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーblend体などが挙げられる。

【0016】ここでゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が微粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体および必要に

応じ、これと共に重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0017】また熱可塑性樹脂(A)の内、ポリフェニレンスルフィド樹脂としては、実質的に下記構造式で表される繰り返し単位を、

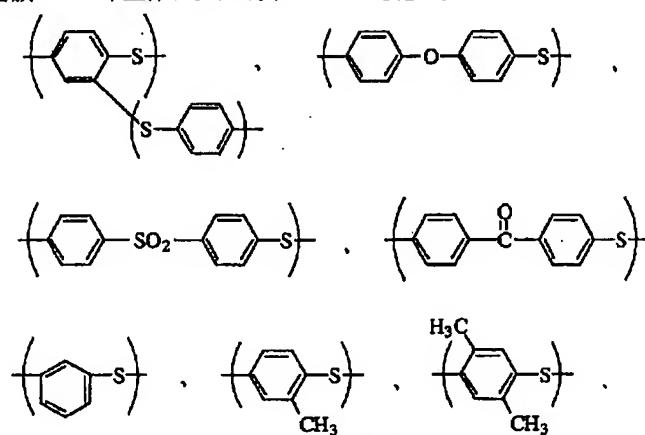
【化1】



70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体からなる樹脂を表す。またポリフェニレンスルフィド樹脂は、その繰り返し単位の30モル%未満を、下記構造式を有する繰り返し単位で構成することが可能である。

【0018】

【化2】



このようなポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば、特に制限はないが、通常50~20000ボアズ(320度、剪断速度10sec⁻¹)のものが使用される。

【0019】上記熱可塑性樹脂(A)の内、ポリオキシメチレン樹脂とは、オキシメチレン単独重合体および主としてオキシメチレン単位からなり、ポリマー分子中に少なくとも1種の炭素数2~8のオキシアルキレン単位を含有するオキシメチレン共重合体を意味する。

【0020】このようなポリオキシメチレン樹脂の分子量に特に制限はないが、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定し、標準ポリメタクリル酸メチルで換算した数平均分子量が、1万~50万、好ましくは1万5千~10万、特に好ましくは2万~5万のものが使用される。

【0021】本発明のポリプロピレンテレフタレート(B)は、テレフタル酸を酸成分に、1,3-アプロピレングリコールをグリコール成分に用いた熱可塑性ポリエステル樹脂を指すが、このほかに本発明の目的を損なわない範囲で酸成分として、イソフタル酸、オルトフタル

酸、ナフタレンジカルボン酸、シュウ酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などを、グリコール成分として、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加物などを一部用いることができる。

【0022】共重合する場合の共重合量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の30モル%以下、あるいはグリコール成分の30モル%以下であることが好ましい。

【0023】このようなポリエステル樹脂の分子量に特に制限はない。通常フェノール/テトラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25°Cで測定した固有粘度(d1/g)が0.10~3.00のものを使用することができるが、好ましくは、0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25である。

【0024】また本発明の熱可塑性樹脂組成物はさらに、充填材を添加することにより強度、剛性、耐熱性などを大幅に向上させることができる。特に、本発明のポリプロピレンテレフタレートと充填材を併用することに

より充填材との接着性が大幅に向上するため、熱可塑性樹脂に充填材を配合した樹脂組成物に比べ、強度、剛性、耐熱性の向上効果は極めて大きいことがわかった。

【0025】このような充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカ、ホウ酸アルミニウムウィスカ、ワラステナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもショップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。

【0026】これらの添加量は熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して5~140重量部が好ましく、特に好ましくは5~100重量部である。

【0027】また本発明の熱可塑性樹脂組成物はさらにガラス転移温度が20°C以下のエラストマーをさらに添加すると衝撃特性をさらに改善することができる。

【0028】ガラス転移温度が20°C以下のエラストマーであれば特に制限はないが、オレフィン系エラストマー、ナイロン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリエステルポリエーテル系エラストマー、ポリエステルポリエスチル系エラストマー、ポリエスチルポリアミド系エラストマーなどが好ましく、さらに好ましくはポリエスチルポリエーテル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、特に好ましくはオレフィン系エラストマーである。このようなオレフィン系エラストマーの具体例としては、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-マレイミド共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-N-フェニルマレイミド共重合体、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/ブテン-1-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン/ジクロペンタジエン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン/2,5-ノルボルナジエン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン-g-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/ブタジエン/スチレン-g-無水マレイン酸ブロック共重合体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体を水素添加

した後、無水マレイン酸をグラフト化して得られるスチレン・エチレン/ブチレン・スチレン-g-無水マレイン酸ブロック共重合体、スチレン/イソブレン-g-無水マレイン酸ブロック共重合体、エチレン/アクリル酸アイオノマー、エチレン/メタクリル酸アイオノマー、エチレン/イタコン酸アイオノマーなどを挙げることができ、これらは各々単独あるいは混合物の形で用いることができる。

【0029】またこのようなオレフィン系エラストマーは、ポリプロピレンテレフタレート樹脂との相溶性を向上させることを目的として、ポリマー分子中あるいはポリマー末端に水酸基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸無水物基、イミド基などの内、少なくとも一種の官能基が化学的に結合した変性ポリオレフィンエラストマーを使用することもできる。

【0030】本発明においてガラス転移温度が20°C以下のエラストマーの添加量は、ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、通常、1~100重量部であり、好ましくは3~90重量部、さらに好ましくは5~80重量部である。

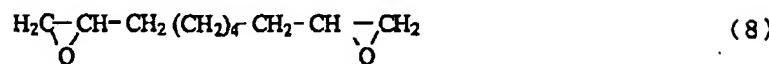
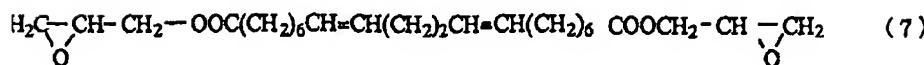
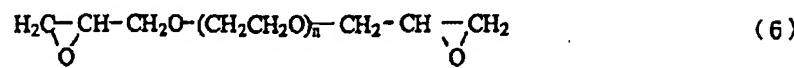
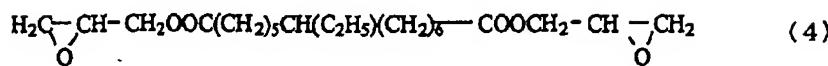
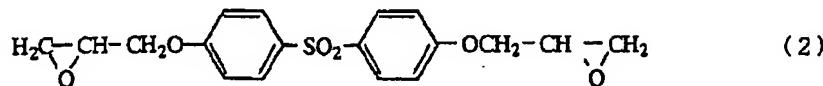
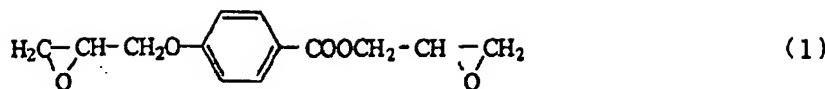
【0031】なかでもエラストマーを比較的少量使用する場合、例えば50重量部以下、好ましくは30重量部以下、特に好ましくは20重量部以下の場合には、樹脂組成物中のエラストマーは、マトリックスとしてのポリプロピレンテレフタレート樹脂中に分散相として存在する。本発明の組成物によって得られた成形品がより優れた衝撃強度を保有するには、微分散していることが望ましい。樹脂組成物中の混合状態を評価する方法の一つとして分散相の粒径を評価尺度とする方法があるが、本発明の樹脂組成物にエラストマーを配合する場合、エラストマー部分の分散平均は15ミクロン以下が好ましく、さらに好ましくは10ミクロン以下である。

【0032】また本発明の熱可塑性樹脂組成物は熱可塑性樹脂組成物の衝撃特性、耐加水分解性の向上を目的としてさらにエポキシ化合物を配合することができる。

【0033】このようなエポキシ化合物としてはエポキシ基を分子中含有するエポキシ化合物であれば特に制限はないが、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、トリエポキシ化合物が好ましく、特にジエポキシ化合物を好ましく使用することができる。このようなジエポキシ化合物としては、具体的に下記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)で表されるジエポキシ化合物を使用することができる。

【0034】

【化3】



(nは1以上の整数を表す。)

【0035】このようなエポキシ化合物の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常、0.01~30重量部、好ましくは0.02~25重量部、さらに好ましくは0.03~20重量部である。

【0036】また本発明の熱可塑性樹脂組成物はさらに結晶核剤を添加すると耐熱性、耐加水分解性がさらに向上することが見出された。結晶核剤としては熱可塑性樹脂組成物の結晶化を促進する化合物であれば特に制限はないが、タルク、マイカ、カオリンが特に好ましく使用することができる。

有機スルホン酸塩などが好ましく使用され、これらの中で、タルク、マイカ、カオリンが特に好ましく使用することができる。結晶核剤の添加量は通常熱可塑性樹脂100重量部に対し、通常、0.01~20重量部、好ましくは0.02~15重量部、さらに好ましくは0.03~10重量部である。

【0037】また本発明の熱可塑性樹脂樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンな

ど)、滑剤および離型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステラアマイドおよびエチレンワックスなど)、着色防止剤(亜リン酸塩、次亜リン酸塩など)、可塑剤、ハロゲン系難燃剤、燃系難燃剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤(硫化カドミウム、フタロシアニンなど)などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0038】本発明の熱可塑性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、(A)熱可塑性樹脂、

(B)ポリプロピレンテレフタレートおよびその他の必要な添加剤を予備混合してまたはせずに押出機などに供給して、150°C~350°Cの温度範囲において十分溶融混練することにより調製される。この場合例えば“ユニメルト”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダータイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールすることから、スクリューにニーディングエレメントを数個挿入してもよい。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、溶融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。なかでも射出成形品用途に特に好適であり、例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレー部品、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシャホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品、オルタネーターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤー用ボテンショーメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジ

ョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラ、タービンペイン、ワイヤーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスマッシュション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、遊戯用器具、トイレタリー用品、娯楽用品、玩具用品、化学プラント、航空部品などの各種用途に有用である。上記の中で特に本発明の特徴を活かして機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品として有用に用いることができるが、本発明の効果を発揮できるコネクター用材料として特に好ましく使用することができる。

【0039】

【実施例】以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。

【0040】なお、使用した熱可塑性樹脂およびその配合剤は下記のとおりである。

【0041】・PBT(ポリブチレンテレフタレート)：東レPBT1100s(東レ(株)製)
 ・PET(ポリエチレンテレフタレート)：ダイヤアロイTW90E(三菱レイヨン(株)製)
 ・N6(ポリアミド6)：アミランCM1010(東レ(株)製)
 ・ABS(ABS樹脂)：トヨラック(タイプ100)(東レ(株)製)
 ・PPS(ポリフェニレンスルフィド樹脂)：トレリナL2120(東レPPS社製)
 ・POM(ポリオキシメチレン樹脂)：ジュラコンM90-44(ポリプラスチック(株)製)

また諸特性は以下の方法で測定した。

【0042】・引張強度：ASTM D-638に従った。

【0043】・曲げ弾性率：ASTM D790に準じた。

【0044】・アイソッド衝撃試験：ASTM D256に準じた。

【0045】・荷重たわみ温度：ASTM D648に

準じ、荷重1.82 MPaにおける荷重たわみ温度を測定した。

【0046】・耐加水分解性：引張試験片を121℃、100RH%下で、30時間放置したサンプルの引張強度を測定し、強度保持率=処理後/処理前×100(%)より引張強度保持率を算出した。

【0047】参考例1

〈ポリプロピレンテレフタレートの製造〉51のオートクレーブ中に、テレフタル酸2.0kg、1,3-プロピレングリコール1.3kgを計量し、オートクレーブ内温180℃に設定した。内温120℃になった時点で、チタンテラブトキシド2.0gとモノヒドロキシズオキシド2.0gを添加した後、内温180℃で1時間攪拌した。その後、2時間かけて、250℃に昇温すると同時に、減圧度0.5mmHgまで減圧した。

【0048】その後、約1時間反応させ、トルクが一定になった時点で、ポリマーを吐出した。フェノール/テラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25℃で測

定した固有粘度が1.3であった。

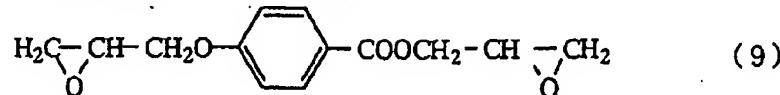
【0049】実施例1~5、比較例1、2

熱可塑性樹脂(A)、参考例で製造したポリプロピレンテレフタレート(B)を表1に示した配合比で混合し、ベント付き30mmΦ2軸押出機を用いて熱可塑性樹脂の融点+30℃で溶融混練した。得られたペレットを乾燥後、住友ネスター射出成形機・プロマット40/25(住友重機械工業(株)製)に供給し、シリンダー温度をポリマー融点+30℃、金型温度80℃の条件で成形した。

【0050】また表2に示したように実施例5ではガラス転移温度が20℃以下のエラストマーとしてグリシジルメタクリレート変性共重合ポリエチレン(日本石油化学社製GMA変性共重合ポリエチレン(RA3050)およびエポキシ化合物として下記一般式(9)で表されるジエポキシ化合物を配合した。

【0051】

【化4】



なお、得られた樹脂組成物中エラストマの分散粒径を測定するため、評価用試験片をウルトラミクロトームを用いて薄片を切り出し、これを光学顕微鏡(透過光)および透過型電子顕微鏡を用いて写真撮影し、この顕微鏡写真から無造作に選んだ個体数100個の平均値を測定した。その結果樹脂組成物中のエラストマーの分散粒径は

1.6 μm以下と極めて微分散していた。

【0052】一連の配合处方および測定結果を表1、2にまとめて示す。

【0053】

【表1】

表1

	(A) 热可塑性樹脂 100重量部	(B) ポリイミド樹脂 添加量 (重量部)	(C) ガラス繊維 添加量 (重量部)	機械特性		耐衝撃性 アイゼン 衝撃値 (J/m)	耐加水分解性 121°C (100RH) 30h 強度保持率
				引張強度 (MPa)	荷重 たわみ 温度 (°C)		
実施例1	PET	1.0	3.0	1.18	230	1.20	4.0%
実施例2	PET	2.0	3.0	1.18	230	1.30	5.0%
比較例1	PET	—	3.0	1.18	230	9.8	3.0%
実施例3	PBT	1.0	3.0	1.47	212	1.02	6.0%
実施例4	PBT	2.0	3.0	1.47	212	1.28	7.0%
比較例2	PBT	—	3.0	1.47	212	8.8	5.0%

【0054】
【表2】

表2

(A) 热可塑性樹脂 100重量部	(B) ポリプロピレンテレフタレート 添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	その他の添加剤		機械特性 引張強度 (MPa)	耐熱性 荷重 たわみ 温度 (°C)	耐衝撃性 アリット 衝撃値 (J/m)	耐加水分解性 121°C (100%RH) 30h強度保持率
			ガラス繊維 エラストマー エポキシ	30 20 20				
実施例5	PBT	20			147	212	150	80

【0055】以上の結果からポリプロピレンテレフタレートを配合したP E TあるいはP B Tは、引張強度や耐熱性を保持しつつ、衝撃特性、耐加水分解性にも優れることが明白である。

【0056】またガラス転移温度が20°C以下のエラストマーやエポキシ化合物を添加することにより、引張強度、荷重たわみ温度を低下させることなく、衝撃強度および耐加水分解性をさらに向上させることができることがわかる。

【0057】実施例6、7、比較例3

実施例3、5および比較例2の樹脂組成物を用い、最大値55mm、高さ13mm、奥行き37mm、厚さ1mmの図1に示すコネクターを射出成形によって成形し、これを110°C、95%RHの条件下所定時間放置しクラックが発生した時間を比較したところ、実施例3、5を用いたコネクター（実施例6、7）では300時間でもクラックは発生しないのに対し、比較例2を用いたコネクター（比較例3）では100時間でクラック発生が認められた。

【0058】実施例8～11、比較例4～7

熱可塑性樹脂として、N6、PPS、POM、ABSを用いた以外は、実施例1と同様に行った。一連の配合処方および測定結果を表3に示す。

【0059】尚、これらの樹脂はいずれも本質的に耐加水分解性に優れる樹脂であるため、本発明のポリプロピレンテレフタレートを配合しても耐加水分解性に変化は認められなかった。しかし、ポリプロピレンテレフタレートを配合することにより、引張強度や耐熱性を保持しつつ、衝撃特性に優れることが明白である。

【0060】

【表3】

表3

	(A) 热可塑性樹脂 100重量部	(B) ポリプロピレンフレーク	添加量 (重量部)	(C) ガラス繊維		機械特性	耐熱性	耐衝撃性
				添加量 (重量部)	引張強度 (MPa)	荷重 たわみ 温度(℃)	ヤイツヤ 衝撃値 (J/m)	
実施例8	N6	20	30	167	215	130		
比較例4	N6	—	30	167	215	108		
実施例9	PPS	20	40	157	>260	128		
比較例5	PPS	—	40	157	>260	98		
実施例10	PCM	20	—	61	110	90		
比較例6	PCM	—	—	61	110	63		
実施例11	ABS	20	—	70	80	200		
比較例7	ABS	—	—	70	80	150		

【0061】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐衝撃性、耐加水分解性に優れる。

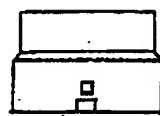
【図面の簡単な説明】

【図1】コネクター成形品の概略図であり、(A)は平面図、(B)は正面図である。

【図1】

【図1】

(A)



(B)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 08 L 21/00		C 08 L 21/00
23/02		23/02
25/04		25/04
55/02		55/02
59/00		59/00
67/02		67/02
77/00		77/00
81/02		81/02
// B 29 K 67:00		
101:12		
B 29 L 31:36		